Über einige Hydrazide zweibasischer Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der hohen naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Dr. jur. Richard Weidlich
in Höchst a. M.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1906.

Von der Fakultät angenommen am 14. Februar 1906.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Professor *Dr. Carl Bülow* im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. C. Bülow

für das mir stets erwiesene große Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie dem Vorstand des chemischen Instituts

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547025_0092

Einleitung.

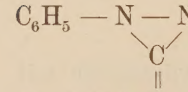
Die große Reaktionsfähigkeit von Phenylhydrazin mit Säuren, Estern, Ketonen und Aldehyden hat zu einer Reihe von interessanten und wichtigen Synthesen geführt; vor allem hat auch die große physiologische Bedeutung, welche das Antipyrin, das aus Methylphenylhydrazin mit Acetessigester dargestellt werden kann,[1]) bekommen hat, die Hydrazinkondensationen lange Zeit in den Vordergrund der chemischen Forschung gerückt.

Besonderes Interesse erhielten sie wieder durch die Entdeckung des Hydrazins durch Curtius[2]) im Jahre 1887, da durch die Freilegung der zweiten Amidogruppe des Hydrazins die Zahl der möglichen Hydrazinkombinationen außerordentlich vergrößert wurde.

Die chemischen Vorgänge sind, soweit es sich um Einwirkung von Hydrazinen auf gewöhnliche Säuren, Ester, Ketone und Aldehyde handelt, sehr einfache. Unter Wasser- oder Alkoholaustritt vereinigen sich die Körper zu Hydraziden bezw. Hydrazonen, die meist sehr beständig sind. Da gewöhnlich nur eine Seite der Hydrazingruppe in Reaktion tritt, die andere Seite dagegen ihre Reaktionsfähigkeit und stark basischen Eigenschaften behält, so können hier noch weitere Kuppelungen ausgeführt werden, was auch im Verlauf der vorliegenden Arbeit vielfach geschah.

[1]) Annalen 238 S. 203; Ber. 20 S. 262 u. 609; Patent N. 40377.
[2]) Berichte 20 S. 1632.

Über die Art der Einwirkung der Hydrazine auf Keton- und Aldehyd-Säuren und -Ester, sowie über die Natur der dabei entstehenden Kondensationsprodukte herrschten anfangs Zweifel. So hat Knorr[1]) das Kondensationsprodukt von Phenylhydrazin mit Acetessigester zuerst als Phenylizinacetessigester aufgefaßt, wobei er mit Phenylizin die Atomgruppierung



bezeichnete. Hierbei hätte also die Hydrazingruppe nur an der Ketogruppe eingewirkt. Zwei Jahre später verließ Knorr[2]) diese Anschauung und stellte auf Grund seiner Arbeiten über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetessigester,[3]) Acetbenzalessigester,[4]) o und p Nitrobenzoylacetessigester,[5]) sowie auf Grund der Arbeiten von E. Fischer und Bülow[6]) über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylaceton anstatt der Phenylizinformel die Pyrazolonformel auf, wobei er annahm, daß eine Reaktion der Hydrazinwasserstoffe nicht nur mit der Ketogruppe, sondern gleichzeitig auch mit der Säure- oder Estergruppe unter Wasser- und Alkoholaustritt stattgefunden habe. Diese Anschauung ist jetzt allgemein anerkannt und eine sehr große Anzahl von Pyrazolonen durch Kondensation von Keton- oder Aldehyd-Säuren oder -Estern sind im Laufe der Zeit bekannt geworden.

W. Wislicenus[7]) hat ein Additionsprodukt von Phenylhydrazin mit Oxalessigester gefunden, an das v. Rothenburg[8]) den Satz anknüpfen will, daß β-Ketonester all-

[1]) Berichte 17 S. 2032.
[2]) Liebigs Annalen 238 S. 137 ff.
[3]) Berichte 18 S. 311.
[4]) Berichte 18 S. 931.
[5]) Berichte 18 S. 2256.
[6]) Berichte 18 S. 2135.
[7]) Berichte 24 S. 3006.
[8]) Journal für prakt. Chemie 51 S. 70.

gemein in der Weise reagieren, daß unter Addition zunächst ohne Wasserabspaltung ein aldehyd-ammoniakartiges Zwischenprodukt entstehe, das dann durch Wasserabspaltung in Pyrazolone der Isopyrazolone übergehe. Dieser Satz hat indes keine weitere Bestätigung gefunden.

Bei Einwirkung von Hydrazinen auf 1. 4. Diketone werden ebenfalls zwei wichtige Ringschlüsse erhalten:

1. Der Pyridazinring $\begin{matrix} HC = CH - NH \\ | \qquad\quad | \\ HC = CH - NH \end{matrix}$, wenn beide Amidogruppen des Hydrazins in Reaktion treten, und

2. der Pyrrolring $\begin{matrix} HC = CH \\ | \qquad \rangle N{-}NH_2 \\ HC = CH \end{matrix}$, wenn nur eine der Amidogruppen bei der Wasserabspaltung sich beteiligt. Dieser Ringschluß wird auch häufig erhalten durch Einwirkung von Amidoverbindungen auf Säureanhydride.[1])

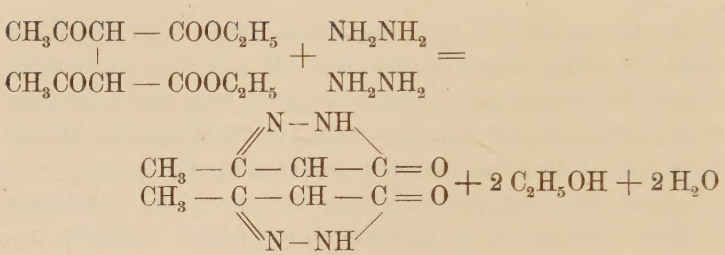
Eine Gesetzmäßigkeit für den Verlauf der Reaktionen in dem einen oder andern Sinne hat bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden können, doch überwiegt die Neigung zur Bildung von Pyrrolen. Häufig lassen sich bei Anwendung derselben Komponenten durch geeignete Behandlung sowohl die einen, wie die andern Ringe erhalten. Im allgemeinen begünstigt das Arbeiten in alkoholischer Lösung die Bildung von Pyridazinen, das Arbeiten in essigsaurer Lösung die Bildung von Pyrrolen.

Besonders tiefgehende Untersuchungen sind in dieser Richtung mit dem wichtigsten Vertreter der 1. 4. Diketone, dem Diacetbernsteinsäureester vorgenommen worden. So hat Curtius[2]) durch Einwirkung von zwei Molekülen Hydrazinhydrat auf ein Molekül des genannten Esters einen Körper von hohem Schmelzpunkte erhalten, welchen er als nach der Gleichung

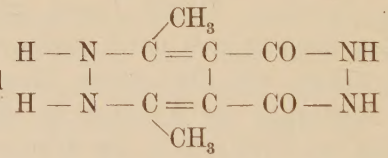
---

[1]) Knorr, Berichte 18 S. 300.

[2]) Journal für praktische Chemie 50 S. 519.



entstanden dachte und also als 4 Bis 3 Methylpyrazolon auffaßte. Ferner erhielt er bei Einwirkung gleicher molekularer Mengen einen nicht genau zu bestimmenden Körper vom Schmelzpunkte 68, den er als Pyridazinderivat ansah, ohne jedoch einen sicheren Beweis dafür erbringen zu können.

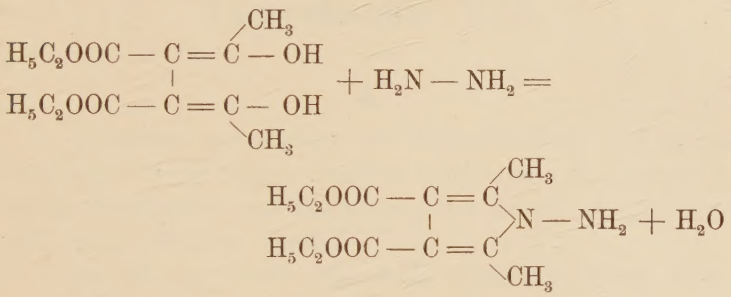
Bülow hat darauf in mehreren eingehenden Untersuchungen[1]) über Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinsäureester nachweisen können, daß der von Curtius als Pyridazinderivat vermutete Körper tatsächlich dieses ist, und daß das erwähnte Curtius'sche Bis-Pyrazolon kein solches, sondern ebenfalls ein Pyridazinderivat von der Formel  ist. Er konnte nämlich aus Dimethyl-Pyridazindikarbonsäure mit Hydrazinhydrat denselben Körper erhalten, wodurch seine Konstitution als 3. 6. Dimethyldihydropyridazin 4. 5. Dikarbonsäurecyklohydrazid erwiesen war. Bei dieser Formel war auch die von Curtius beobachtete leichte Abspaltbarkeit von Hydrazin, die bei der Curtius'schen Bis-Pyrazolonformel nicht erklärlich war, leicht zu verstehen.

Außerdem gelang es Bülow[2]) neben den erwähnten

[1]) Berichte 35 S. 4311, 37 S. 91 und S. 2697.

[2]) Berichte 35 S. 4311.

zwei Pyridazinen durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinsäureester noch einen dritten Körper zu isolieren, den er als N. Amino 2. 5. Dimethylpyrroldikarbonsäurester nachweisen konnte. Die diesem zugrunde liegende Reaktion verlief im Sinne der Gleichung:



Die hierbei vorhandene freie Aminogruppe ließ weitere Substitutionen zu, und so gelang es Bülow u. a. durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Diacetbernsteinsäureester auf den Aminodimetylpyrroldikarbonsäureester zu dem N. Bis [2. 5 Dimethylpyrrol 3. 4. Dikarbonsäureester] zu kommen. Dabei ergab sich von selbst der Gedanke, durch Substitution des Wasserstoffs der freien Aminogruppe des N Aminodimethylpyrroldikarbonsäureesters durch einen an der entgegengesetzten Seite eine Hydrazingruppe tragenden Säurerest zu Aminobispyrrolen zu gelangen, oder aber diese direkt durch Einwirkung von Hydraziden zweibasischer Säuren auf Diacetbernsteinsäureester herzustellen, wobei zwischen den Pyrrolen z. B. die Malonyl- oder Succinyl-Gruppe zu stehen kommt. Dies war ein Teil der mir gestellten Arbeit, die zu den erwarteten Körpern führte. Inzwischen hat Bülow[1]) ein solches Aminobispyrrol in ganz analoger Weise aus Oxalsäuredihydrazid und Diacetbernsteinsäureester dargestellt und beschrieben und auch die Pyrrolnatur des entstandenen Körpers nachgewiesen.

[1]) Berichte 38 S. 3914.

Im Zusammenhang mit der Herstellung der genannten Amino-Bispyrrole wurde auch versucht Amino-Bispyrazolone aus einem Ketonester mit Malonyl- und Succinyldihydrazid darzustellen, jedoch ohne den erwarteten Erfolg, da dabei Zersetzung der Hydrazide eintrat.

Theoretischer Teil.

A.

Hydrazide von Malon- und Bernsteinsäure sind schon von Curtius und dessen Schülern[1]) sowie von Ruhemann[2]) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die entsprechenden Ester erhalten worden.

Die Bildung dieser Hydrazide geschieht hiebei unter Alkoholaustritt, der bei Zusammenbringen der beiden Komponenten schon in der Kälte nach kurzer Zeit stattfindet. Die Mischung der Flüssigkeiten verwandelt sich in einen Brei von farblosen Krystallen des Reaktionsprodukts, das auf verdünntem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 154° hat. Eine Verbesserung der Ausbeute wurde von Curtius durch mehrstündiges Erhitzen der molekularen Mengen im geschlossenen Rohr auf 120° erzielt. Ruhemann stellte dagegen das Hydrazid durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Esters mit Hydrazinhydrat her, und diese Methode, welche bei Nacharbeitung der einzelnen Darstellungsweisen die besten Resultate ergab, wurde auch hier zur Herstellung der Säuredihydrazide angewandt.

Versuche, die Monohydrazide der nicht substituierten Malon- und Bernsteinsäure durch Anwendung anderer Mengenverhältnisse und anderer Versuchsbedingungen zu erhalten, mißlangen; immer trat die Reaktion gleich energisch mit beiden Estergruppen ein.[3])

---

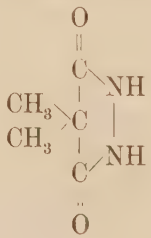
[1]) Journal für prakt. Chemie 51 S. 187 ff.

[2]) Berichte 27 S. 1659.

[3]) vgl. auch Journal f. prakt. Chemie 51 S. 187 unten.

Weniger lebhaft, als auf den einfachen Malonsäureester wirkt Hydrazinhydrat auf solche Malonsäureester ein, bei denen am mittleren Kohlenstoffatom ein oder beide Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind. Bei Zusammengeben der molekularen Mengen von Hydrazinhydrat mit Monomethylmalonsäureester trat erst nach 5 Tagen eine schwache Reaktion ein, wobei sich das Dihydrazid in Nadeln absetzte, die gereinigt den Schmelzpunkt 179° hatten. In der Hitze ging die Vereinigung bedeutend rascher vor sich; schon nach kurzem Erhitzen am Rückflußkühler schieden sich beim Erkalten zahlreiche Krystalle ab. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der Komponenten wurde auch hier eine gute Ausbeute erhalten.

Noch weit schwerer ging die Vereinigung von Dimethylmalonsäureester mit Hydrazinhydrat vor sich. Nach mehrwöchentlichem Stehen der Mischung unter häufigem Schütteln hatte noch keinerlei Reaktion stattgefunden. Auch längeres Erhitzen führte zu keinem Ergebnis. Die beiden Flüssigkeiten wurden daher zusammen in wenig Alkohol gelöst und einige Stunden erhitzt. Dabei bildete sich eine sirupartige Masse, aus der schließlich eine kleine Menge feiner Nädelchen des Dimethymalonyldihydrazids vom Schmelzpunkt 185° gewonnen wurde. Aus der Mutterlauge schieden sich dann nach mehrmonatlichem Stehen noch einige große, schön ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 251 bis 252° ab. Unter Wiederabspaltung einer Hydrazidgruppe war Ringbildung eingetreten und es hatte sich 4. Dimethyl-3. 5. Pyrazolidon



gebildet.

Diese Veränderung der Reaktionsfähigkeit der Estergruppen des Malonsäureesters ist durch den Ersatz der sauren Wasserstoffatome des mittelstehenden Kohlenstoffatomes zu erklären, die neben den eigentlichen Säuregruppen den Charakter der Säure wesentlich mitbestimmen.

B.

Mit den Hydraziden der Malonsäure, der Monomethylmalonsäure, sowie der Bernsteinsäure wurden zum weiteren Nachweis ihrer Konstitution, sowie zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der Hydrazidgruppen einige Kuppelungen ausgeführt, während hiervon bei dem Dimethylmalonyldihydrazid wegen zu geringer Ausbeute dieses Körpers abgesehen wurde.

I.

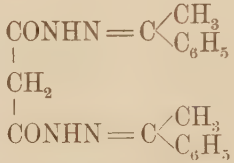
1. **Acetylierung von Malonyldihydrazid.** Beim Übergießen des Hydrazids mit Essigsäureanhydrid bildet sich unter sehr heftiger Reaktion bei starker Wärmeentwicklung das Diacetylmalonyldihydrazid vom Schmelzpunkte 228°. Hierbei sind also zwei Acetylgruppen an die Hydrazidgruppen getreten und zwar an jede derselben eine. Wären die Acetylgruppen beide an derselben Hydrazidgruppe eingetreten, hätte sich also ein unsymmetrisches Diacetylmalonyldihydrazid gebildet, so müßte die noch intakte Hydrazidgruppe eine der bekannten Hydrazidreaktionen geben, was sie indes nicht tut. Die Formel ist daher

$$\begin{array}{l} \mathrm{CONHNHOCCH_3} \\ | \\ \mathrm{CH_2} \\ | \\ \mathrm{CONHNHOCCH_3} \end{array}$$

Dasselbe Produkt wurde auch erhalten, wenn man die ver-

dünnte alkoholische Lösung des Dihydrazids mit wenig Essigsäureanhydrid kurze Zeit kochte.

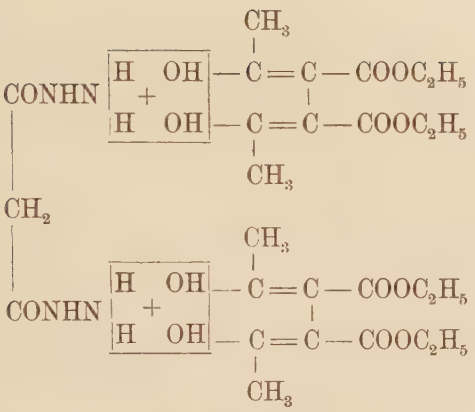
2. **Malonyldihydrazid mit Acetophenon.** Die wässerige Lösung des Hydrazids gab beim Kochen mit der berechneten Menge Acetophenon quantitativ das Di-Acetophenonmalonyldihydrazid vom Schmelzpunkte 221° und der Formel:



Der Körper ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge und kann durch Kohlensäure, Essig- und Mineralsäuren leicht wieder ausgefüllt werden.

3. **Malonyldihydrazid mit Diacetbernsteinsäureester.** Nach dem in der Einleitung Ausgeführten waren hier verschiedene Möglichkeiten gegeben, nach welchen die Einwirkung der beiden Körper auf einander erfolgen konnte. Einmal konnte die Reaktion zwischen den Ketogruppen — bzw. bei Annahme der Enolform, den Hydroxylgruppen — des Diacetbernsteinsäureesters und den Hydrazidgruppen in der Weise eintreten, daß mit den Wasserstoffen beider Stickstoffatome Wasserabspaltung stattfand, wodurch man zu einem Pyridazinderivat käme, oder nur mit den Wasserstoffen des einen Stickstoffatoms, wodurch dann ein Pyrrolderivat entstanden wäre. Außerdem war es auch möglich, daß die Estergruppen in Reaktion treten und man so ein anderes Pyridazinderivat erhalten würde.

Es wurde indes nur ein Produkt erhalten vom Schmelzpunkt 122°, das sich als Pyrrolderivat charakterisieren ließ. Die Reaktion war also folgendermaßen verlaufen:



Der Körper, der in farblosen Nadeln krystallisiert, geht mit verdünnten Alkalien leicht in Lösung, woraus er durch Säuren unverändert wieder ausgefüllt wird. Er hält ein Krystallwasser hartnäckig fest, das erst durch mehrstündiges Trocknen, bei 110° ausgetrieben wird.

Beim Erhitzen im trockenen Reagensglas entwickelt der Körper schwere Dämpfe, die einen mit konzentrierter Salzsäure getränkten Fichtenspahn zuerst blaßrot und dann schön karminrot färben (Pyrrolreaktion).

Die Verseifung des Körpers in saurer Lösung führte zu keinem krystallisierten Körper, sondern — wie es für Pyrrole charakteristisch ist[1]) — zu einer harzigen Schmiere, die einen eigenartigen phenolähnlichen Geruch hatte. In Alkalien löst sie sich mit brauner, in Säuren mit schöner violetter Farbe. Beim Erhitzen im trockenen Reagensglas entwickeln sich intensiv karminrot gefärbte Dämpfe, die die Pyrrolreaktion sehr schön geben.

Auch Verseifung in alkalischer Lösung ergab kein volles Resultat. Beim Ansäuren fiel zwar ein weißer Körper aus, er ließ sich jedoch sehr schwer umkrystallisieren und

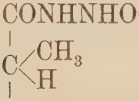
---

[1]) vgl. Richter, Org. Chemie 10. Aufl. S. 616.

setzte sich in ganz kurzer Zeit zu einem braunen und schließlich dunkelroten Körper um. Die Pyrrolreaktion wurde auch hier sehr deutlich erhalten.

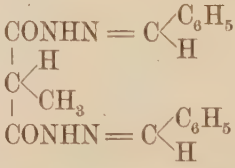
II.

1. **Acetylierung von Monomethylmalonyldihydrazid** wurde auf die gleiche Weise und mit demselben Erfolg ausgeführt, wie die des Malonyldihydrazids; auch zeigte der entstandene Körper, der den Schmelzpunkt 225° hatte dieselben Eigenschaften wie das Diacetylmalonyldihydrazid und ließ sich als der Formel

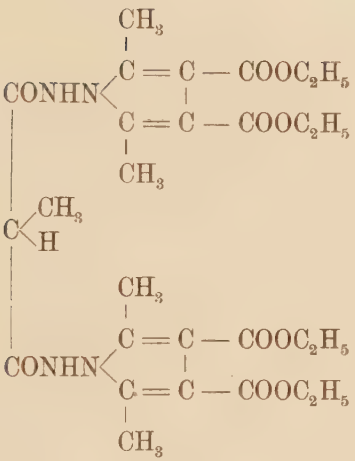


$CONHNHOCCH_3$ entsprechend charakterisieren.

2. **Monomethylmalonyldihydrazid mit Benzaldehyd.** Unter Wasseraustritt erfolgt beim Erhitzen des mit wenig Benzaldehyd übergossenen gepulverten oder in wenig Wasser gelösten Hydrazids Vereinigung zu Monomethylmalonyldibenzaldihydrazid, wobei an beiden Hydrazidgruppen je zwei Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff des Benzaldehyds in Reaktion treten; der Körper, der den Schmelzpunkt 249° hat, entspricht also der Formel:



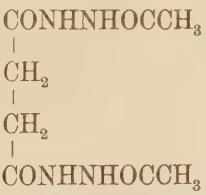
3. **Monomethylmalonyldihydrazid mit Diacetbernsteinsäureester.** Der Vorgang verlief ganz analog dem oben beschriebenen zwischen Malonyldihydrazid und demselben Ester. Das entstandene Pyrrol



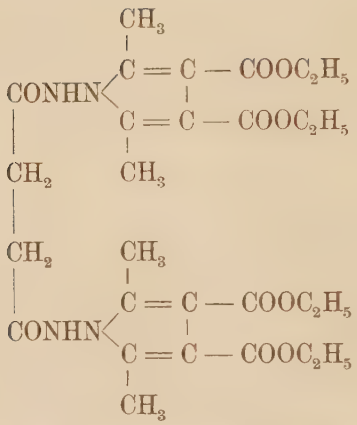
hat den Schmelzpunkt 139—140°.

III.

1. **Acetylierung von Succinyldihydrazid.** Bei Übergießen des Hydrazids oder bei Versetzen der verdünnt alkoholischen Lösung desselben mit Essigsäureanhydrid bildet sich unter starker Erwärmung das Diacetylsuccinyldihydrazid vom Schmelzpunkt 233° und der Formel



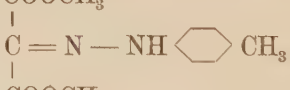
2. **Succinyldihydrazid mit Diacetbernsteinsäureester.** Auch hier wurde in analoger Weise, wie mit dem Malonyl- und dem Monomethylmalonyldihydrazid ein Pyrrol von der Formel



gewonnen, das den Schmelzpunkt 173° hatte.

C.

Da bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dimethylmalonsäureester, wie erwähnt, nur schlechte Ausbeuten erzielt wurden, wurde ein anderes am mittelstehenden Kohlenstoffatom substituiertes Malonsäurederivat genommen und zwar der p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuredimethylester



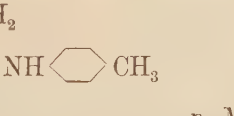
gewonnen aus p-Toluidinchlorid und Malonsäuredimethylester.[1]) Es ist zweifelhaft, ob man es bei diesem Körper mit einem Hydrazon (Atomgruppierung $>C-N-NH-R$) oder mit einem Diazokörper (Atomgruppierung $>CH-N=N-R$) zu tun hat. An sich können durch Kuppelung mit Diazobenzol und seinen Homologen sowohl Hydrazone wie Azokörper entstehen. Die leichte Reaktionsfähigkeit der beiden Estergruppen, die bei dem erwähnten Körper vorhanden ist und

[1]) vgl. Berichte 37 S. 4178.

die auch in dieser Arbeit konstatiert wurde, würde im Hinblick auf das entgegengesetzte Verhalten des disubstituierten Malonsäureesters darauf hinweisen, daß es sich hier um ein Monosubstitutionsprodukt, also um einen reinen Azokörper handelt. Indes ist es nach Pechmann[1]) wohl möglich, daß die Gruppe $>C=N-NH-$ bei Gegenwart einer genügenden Anzahl negativer Gruppen schwachsaure Eigenschaften entwickelt, wodurch auch bei Annahme der Hydrazonformel die Reaktionsfähigkeit der Estergruppen mit den oben erwähnten Erscheinungen bei den Mono- und Dimethylmalonsäureestern in Einklang zu bringen wäre. Die Körper sind unter Offenbleiben der Frage als Hydrazone bezeichnet.[2])

I.

Bülow und Ganghofer[3]) haben auf den p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuredimethylester Ammoniak in der Siedehitze einwirken lassen und sind dabei zu einem Diamid gelangt, bei welchem an Stelle der Estergruppen Amidogruppen getreten waren. In analoger Weise mußte man durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Ester zu einem Dihydrazid kommen. Schon beim Zugeben von Hydrazinhydrat zu einer ziemlich konzentrierten Lösung des Esters fing die Flüssigkeit an, sich zu bräunen und setzte dann zahlreiche Krystalle ab; gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 160°, die sich als Monohydrazid des Esters



p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäurehydrazidester, feststellen ließen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd, Acetophenon und

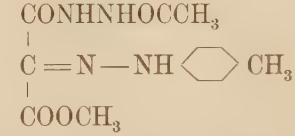
[1]) Berichte 25 S. 3190.

[2]) vgl. auch R. Meyer, Berichte 21 S. 118 und 24 S. 1241.

[3]) vgl. Berichte 37 S. 4178.

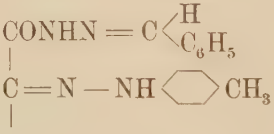
Diacetbernsteinsäureester wurden die entsprechenden Derivate gewonnen und zwar waren die verschiedenen Gruppen stets unter Wasserabspaltung an der Hydrazidgruppe eingetreten. Die dargestellten Derivate sind folgende:

1. **Mit Essigsäureanhydrid** übergossen tritt unter starker Selbsterhitzung momentane Lösung des Esters ein, worauf sich das Ganze in einen Krystallbrei verwandelt, aus dem das Monoacetylderivat



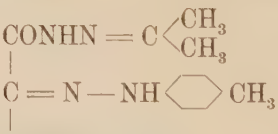
in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 186° umkrystallisiert wird.

2. **Mit Benzaldehyd** entsteht nach kurzem Erhitzen der alkoholischen Lösung ein Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 163°, das der Formel



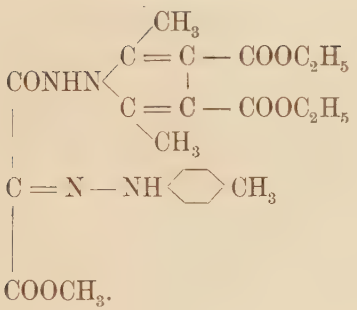
entspricht.

3. **Mit Aceton** wird in analoger Weise wie das ebenerwähnte Benzalderivat nach kurzem Kochen der alkoholischen Lösung ein Körper vom Schmelzpunkt 165° und der Formel



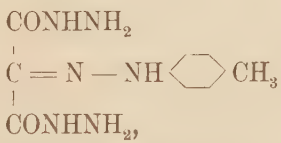
erhalten.

4. **Mit Diacetbernsteinsäureester.** Nach mehrstündigem Kochen des Hydrazidesters in essigsaurer Lösung scheidet sich bei Zusatz von Wasser das Pyrrol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 162° ab. Es gibt die charakteristische Pyrrolreaktion und entspricht der Formel:



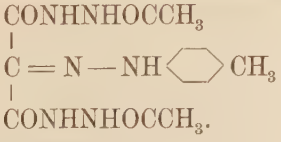
II.

Bei Untersuchung der dunkelbraunen Mutterlauge des p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäurehydrazidesters wurde nach fünfstündigem Erhitzen am Rückflußkühler ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 196° erhalten; er schied sich beim Erkalten in breiten Nadeln ab. Später wurde er in guter Ausbeute direkt durch dreistündiges Erhitzen von 2 Molekülen Hydrazinhydrat mit 1 Molekül p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuredimethylester erhalten. Er ist, wie die Analyse ergab, das Dihydrazid des Esters von der Formel



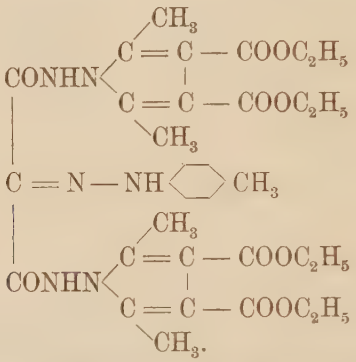
was durch Herstellung einiger Derivate weiter bestätigt wurde:

1. **Mit Essigsäureanhydrid** entstand wie bei den oben erwähnten Dihydraziden beim bloßen Übergießen unter starker Selbsterwärmung das Diacetylderivat



Es hat den Schmelzpunkt 247°.

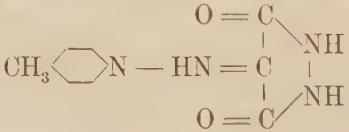
2. **Mit Diacetbernsteinsäureester** erhält man durch Erhitzen der essigsauren Lösung und Ausfällen mit Wasser das Pyrrol:



Es sind feine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 241°.

III.

Nach Abfiltrieren des Dihydrazids unter II wurde in die dunkelbraune Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet. Unter Hellgelbfärbung der Flüssigkeit fiel ein gelber pulveriger Körper vom Schmelzpunkt 268° aus, der in allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich war. Er konnte dann auch so gewonnen werden, daß Hydrazinhydrat mit der alkoholischen Lösung von p-Methylphenylhydrazon-esmoxalsäuredimethylester 14 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann Kohlensäure in die erkaltete Flüssigkeit eingeleitet wurde. Eine gute Ausbeute wurde dadurch erzielt, daß Hydrazinhydrat etwas im Überschuß genommen wurde. Der hohe Schmelzpunkt, sowie die Schwerlöslichkeit wiesen auf Ringbildung hin, was auch die Analyse bestätigte, und zwar hatte sich ein 3.5 Pyrazolidon gebildet von der Konstitution



Dieser Vorgang wird durch die Isolierung des Mono- und Dihydrazids als Zwischenprodukte aufgeklärt und zwar ist er dahin zu formulieren, daß bei Einwirkung des Hydrazinhydrats auf den substituierten Malonester zuerst die eine Estergruppe, dann auch die andere in Reaktion tritt, worauf — was besonders durch freies stark alkalisch wirkendes Hydrazinhydrat erklärt wird — Wiederabspaltung der einen Hydrazidgruppe und dann Ringschluß zwischen der andern Hydrazidgruppe zu dem mit einer Valenz frei gewordenen Kohlenstoffatom eintritt.[1]) Eine gewisse Bestätigung findet diese Anschauung in einer von v. Rothenburg[2]) mitgeteilten Beobachtung, daß nämlich das 3.5 Pyrazolidon (von ihm Pyrazololidon genannt) sich nicht aus Hydrazinhydrat mit Malonsäureester darstellen lasse; v. Rothenburg hat diesen Körper dagegen durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Malonestersäure bei Erhitzen leicht erhalten. Auch dies spricht dafür, daß ein Ringschluß von Malonsäureester mit Hydrazinhydrat nicht direkt stattfindet, daß vielmehr Zwischenprodukte gebildet werden, die erst den Ringschluß ermöglichen.

Das von mir durch Kondensation von Hydrazinhydrat mit p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuredimethylester erhaltene 3.5 Pyrazolidon ist übrigens identisch mit dem durch v. Rothenburg[3]) auf anderem Wege dargestellten über 250° schmelzenden 4 p-Tolylhydrazon 3.5 Pyrazolidon, soweit sich dies aus der von Rothenburg gegebenen kurzen Notiz entnehmen läßt. Dieser erhielt den genannten Körper dadurch, daß er eine verdünnte p-Toluoldiazosalzlösung in eine schwach alkalische Lösung von 3.5 Pyrazolidon, das er, wie erwähnt, aus Malonestersäure und

---

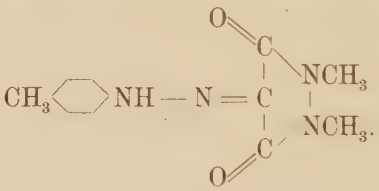
[1]) vgl. auch die Bildung von 4. Dimethyl 3. 5. Pyrazolidon (oben S. 12).

[2]) Journal f. prakt. Chemie 51 S. 76.

[3]) l. c. S. 77: „Pyrazololidon 4. Azotoluol".

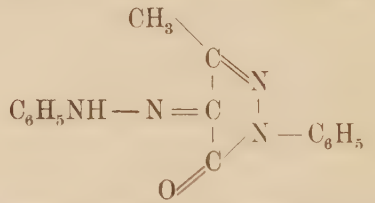
Hydrazinhydrat darstellte, unter Rühren einlaufen ließ, worauf er den Farbstoff mit Essigsäure ausfällte.

Das 4 p-Methylphenylhydrazon 3 . 5 Pyrazolidon ist leicht löslich in verdünnten Alkalien, woraus es durch Säuren wieder ausgefällt wird. Durch konzentrierte Natron- oder Kalilauge wird das entsprechende Salz in rotgelben feinen Blättchen ausgefällt. Der Körper wurde mit Dimethylsulfat methyliert, wobei zwei Methylgruppen eintraten. Der erhaltene Körper, der bei 170° schmilzt, ist demnach ein 1. 2. Dimethyl 4. p-methylphenylhydrazon 3. 5. Pyrazolidon



D.

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Natriumsalz des 1 Phenyl 3 Methylpyrazolons hat Knorr[1]) eine Verbindung erhalten, der er die Formel



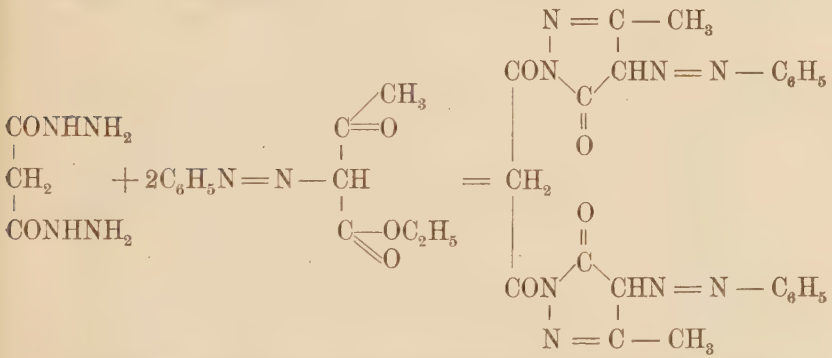
zuschrieb. Dieses 1 Phenyl- 3 methyl- 4 phenylhydrazonpyrazolon ist in der Folge noch auf eine Reihe von Arten gewonnen worden. (Ob es sich hier um ein Hydrazon oder einen reinen Diazokörper handelt, ist bestritten; nach Bülow[2]) muß man darin wohl einen Azokörper sehen).

[1]) Annalen 238 S. 156.

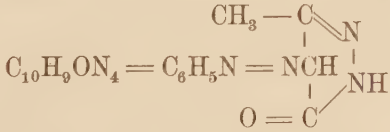
[2]) Berichte 31 S. 3122, 32 S. 197, 33 S. 2880 u. 3362, 35 S. 915

Ferner hatten Curtius und Jay[1]) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetessigester das 3 Methylpyrazolon dargestellt.

Es wurde nun der Versuch gemacht, durch Kondensation von Malonsäuredihydrazid mit Anilinazoacetessigester ein entsprechendes Pyrazolon bzw. Bispyrazolon zu erhalten nach der Gleichung:



Dies mißlang indes bei Ausführung der Versuche sowohl in essigsaurer wie in alkoholischer Lösung. Nach kurzem Kochen war keinerlei Reaktion eingetreten; dagegen wurden nach längerem Kochen orangegelbe, flimmernde Blättchen vom Schmelzpunkte 196° erhalten, welche der Formel



entsprachen. Es hatte sich also Hydrazin vom Malonyldihydrazid abgespalten und hatte mit dem Anilinazoacetessigester unter Wasser- und Alkoholaustritt das Pyrazolon gebildet. Zum Nachweise dieses Reaktionsverlaufes ließ ich Hydrazinhydrat für sich in molekularer Menge auf

---

u. 2187; vgl. auch Eibner Berichte 36, 2687 u. Claisen u. Beyer Ber. 21 S. 1697.

[1]) Journal für pract. Chemie 39 S. 51.

Anilinazoacetessigester einwirken, wobei ich nach kurzem Kochen quantitativ dieselben orangegelben Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt und denselben Eigenschaften erhielt.

In der Annahme, daß vielleicht Succinyldihydrazid beständiger sein werde, als das Malonyldihydrazid, wiederholte ich damit die Versuche, erhielt indessen wieder denselben orangefarbenen Körper, der mit dem erwähnten Phenylhydrazon-methylpyrazolon identisch war.

v. Rothenburg[1]) hat dasselbe Pyrazolon auf anderem Wege erhalten; als Ausgangspunkt diente ihm das 3 Methylpyrazolon, auf das er Azobenzolchlorid einwirken ließ.

Neben den beschriebenen Blättchen konnten noch feine orangerote Nädelchen isoliert werden, die nach sorgfältiger Reinigung den Schmelzpunkt 154° zeigten. Diese Nädelchen waren identisch mit den oben erwähnten 1 Phenyl 3 methyl 4 phenylhydrazonpyrazolon. Bülow[2]) hat dieselbe Erscheinung — Bildung des genannten Pyrazolons durch Zersetzung von Anilinazoacetessigester bei Erhitzen von dessen Lösung mit Salzsäure (im vorliegenden Fall Essigsäure) — beobachtet.

---

[1]) Journal f. pr. Chemie. 52 S. 38.

[2]) Berichte 32 S. 204.

Experimenteller Teil.

Malonyldihydrazid.

$$\begin{array}{l} CONHNH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONHNH_2 \end{array}$$

Curtius und seine Schüler[1]) stellten das Hydrazid wie oben S. 11 gesagt wurde, durch einfaches Zusammengeben von berechneten Mengen Malonsäureester und Hydrazinhydrat dar; schon in der Kälte findet energische Reaktion statt und das Gemisch erstarrt zu einem farblosen Krystallbrei. Verbesserung der Ausbeute wurde durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erreicht.

Ruhemann[2]) erhielt das Malonyldihydrazid durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der Komponenten. Vergleichende Versuche ergaben für letztere Herstellungsweise die beste und reinste Ausbeute.

Zu 17 g Malonsäureäthylester, gelöst in 125 ccm Alkohol werden 22,5 g Hydrazinhydratlösung (50 %ig) gegeben und 5 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Flüssigkeit reichlich Krystallnadeln und -Blättchen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 80—90 %igem Alkohol gereinigt werden.

[1]) Journal f. pract. Chemie 51 S. 187.

[2]) Berichte 27 S. 1660.

Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere Ausbeute. Gesamtausbeute 17,5 g Malonyldihydrazid.

Der reine Körper schmilzt bei 154°, ist leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Aceton, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol. In Alkali gelöst wird er durch Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure wieder ausgefüllt.

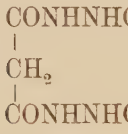
Analyse:

0,1130 g Substanz ergaben 42,5 ccm N bei 17° und 738 mm. Entspricht 42,60 % N.

Berechnet für $C_3H_8O_2N_4$:

N = 42,42 %.

Malonyldiacetyldihydrazid.



Längeres Kochen der Lösung von Malonyldihydrazid mit Essigsäureanhydrid ergab nur Schmieren. Dagegen trat nach einfachem Übergießen des Dihydrazids mit Essigsäureanhydrid nach kurzer Zeit starke Erwärmung ein. Das Hydrazid löste sich und die Masse erstarrte sofort wieder zu einem festen Krystallbrei. Das Reaktionsprodukt, eine weiße krümelige Masse wurde zur Zerstörung des anhaftenden Essigsäureanhydrids mit absolutem Alkohol kurze Zeit gekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es fiel aus der erkaltenden Lösung als weißes Pulver aus, das im Exsikkator getrocknet, den Schmelpunkt 228° hatte. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aceton, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol.

Analysen:

I. 0,0992 g Substanz gaben 0,1406 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.

Entspricht 38,76 % C und 5,55 % H.

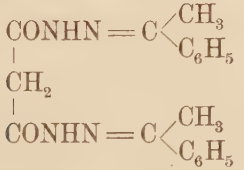
II. 0,0927 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 15,5° und 723 mm.

Entspricht 26,05 % N.

Berechnet für $C_7H_{12}O_4N_4$:

C = 38,89 % H = 5,56 % N = 25,92 %.

Malonyldiacetophenondihydrazid.



2 g Malonyldihydrazid werden in sehr wenig Wasser unter Erwärmen gelöst; dann werden 1,8 g Acetophenon, in 10 ccm Alkohol gelöst, zugegeben und das Ganze wenige Minuten gekocht. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine weiße, breiige Masse, aus der das Kondensationsprodukt abfiltriert und aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert wird. Der Körper hat den Schmelzpunkt 221°, ist leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Aceton, Ligroin und Benzol. Aus seiner Lösung in verdünnten Alkalien wird er durch Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure wieder ausgefällt.

Analysen:

I. 0,1977 g Substanz ergaben 0,4897 g CO_2 und 0,1068 g H_2O.

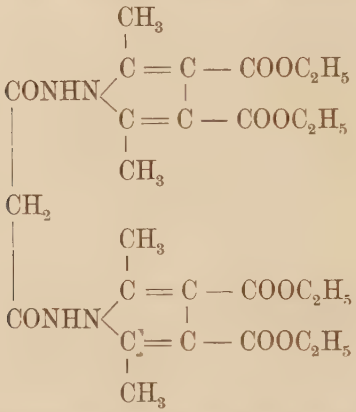
Entspricht 67,58 % C und 6,00 % H.

II. 0,1612 g Substanz ergaben 23,5 ccm N bei 17° und 739 mm.

Entspricht 16,68 % N.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_2N_4$:
$C = 67{,}86\,\%$ $H = 5{,}95\,\%$ $N = 16{,}67\,\%$.

Malonyl-bis [l. amido 2. 5. dimethyl 3. 4. pyrroldicarbonsäurediäthylester].



4 g Malonyldihydrazid, gelöst in 20 ccm Wasser, und 14,20 g Diacetbernsteinsäureester, gelöst in 120 ccm Eisessig, werden zusammen gegeben und am Rückflußkühler 5 Stunden lang erhitzt. Dann wird die noch heiße Flüssigkeit mit Wasser versetzt, bis Trübung eintritt. Es scheiden sich beim Erkalten ölige Tröpfchen ab, die nach einiger Zeit fest werden. Bei längerem Stehen scheiden sich auch zahlreiche Krystalle in nadeligen Büscheln ab. Das Produkt wird abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt ist 122°.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin. In Alkali gelöst wird er durch Säuren wieder ausgefällt.

Wird der Körper im trockenen Reagensglase erhitzt, so entwickeln sich schwere Dämpfe, die einen mit kon-

zentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn zuerst blaßrot und dann schön karminrot färben (Pyrrolreaktion).

Die Analysen ergaben nach längerem Trocknen im Exsikkator:

I. 0,1897 g Substanz gaben 0,3800 g CO_2 und 0,1064 g H_2O.

Entspricht 54,61 % C und 6,23 % H.

II. 0,1559 g Substanz gaben 0,3153 g CO_2 und 0,0909 g H_2O.

Entspricht 54,57 % C und 6,47 % H.

III. 0,1472 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 17° und 734 mm.

Entspricht 9,45 % N.

IV. 0,1557 g Substanz gaben 13,3 ccm N bei 17° und 733 mm.

Entspricht 9,70 % N.

Für die oben aufgestellte Formel $C_{27}H_{36}O_{10}N_4$ ist

$C = 56{,}26\,\%$ $H = 6{,}26\,\%$ $N = 9{,}72\,\%$.

Die Analysen stimmten also nicht genau auf diese Formel; wohl aber stimmten sie bei Annahme eines Moleküls Krystallwasser. Dann sind die Verhältnisse:

$C = 54{,}54\,\%$ $H = 6{,}4\,\%$ $N = 9{,}43\,\%$.

Die Substanz wurde also längere Zeit bei 110° im Trockenschranke getrocknet; dabei nahmen 1,12 g um 0,02 g ab. Rechnet man z. B. Analyse I danach um, so ergibt sich für C enthaltende Substanz die Gleichung:

$$1{,}12 : 1{,}10 = 0{,}1897 : x$$

$$x = 0{,}1862.$$

Bei 0,3800 g gefundener Kohlensäure ergibt sich danach ein Prozentgehalt an C von 55,64.

Eine darauf angestellte Analyse ergab:

0,1592 g Substanz lieferten 0,3261 g CO_2 und 0,0928 g H_2O.

Entspricht 55,84 % C und 6,47 % H.

Verseifung des Malonyl-bis [1. amido 2. 5. dimethyl 3. 4. pyrroldicarbonsäureätylesters].

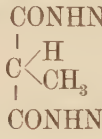
1. In saurer Lösung.

2,5 g des Körpers wurden mit 35 ccm 10 %iger Salzsäure 10 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die Substanz ging langsam in Lösung, und die Flüssigkeit färbte sich bräunlich. Beim Erkalten schied sich nichts aus; auch Ausschütteln mit Äther hatte keinen Erfolg. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht; hierbei schied sich ein amorpher, weißer Körper aus, der in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde eingedampft, wobei der Körper als braunes, dickes Öl von phenolartigem Geruche zurückblieb, das bald zu einer harzigen Schmiere wurde. Alle Reinigungsversuche waren vergeblich; auch Destillation mit Wasserdampf hatte keinen Erfolg, als daß die Schmiere sich zu einem harten, schwarzbraunen Harz verdichtete, das sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, sowie mit schöner, violetter Farbe in Säuren löst und durch Alkalien wieder braun gefällt wird. Beim Erhitzen im trockenen Reagensglase entwickeln sich prachtvoll karminrot gefärbte Dämpfe, die den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn rot färben.

2. In alkalischer Lösung.

5 g der Substanz wurden mit 100 ccm 10 %iger Natronlauge 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der Ester ging langsam in Lösung, die Flüssigkeit färbte sich gelblich. Beim Erkalten schied sich nichts aus, auch Ausschütteln mit Äther ergab nichts. Die Flüssigkeit wurde gut gekühlt, um einer eventuellen Zersetzung vorzubeugen; darauf wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein weißer Körper ausfiel. Es gelang indes nicht, den Körper unzersetzt umzukrystallisieren; schon nach kurzem Stehen im Exsikkator färbte er sich gelb, braun und dann dunkelrot. Die Pyrrolreaktion wurde hier sehr schön erhalten.

Monomethylmalonyldihydrazid.



Zusammengeben der berechneten Mengen Monomethylmalonsäureester (5 g) und Hydrazinhydratlösung (5,75 g) lieferte nicht sofort, wie Malonsäureester mit Hydrazinhydrat, das Dihydrazid; erst nach 5tägigem Stehen begann die Abscheidung von schönen Krystallen des Dihydrazids, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 179° hatten.

Mit weit besserer Ausbeute wurde das Hydrazid durch mehrstündiges Kochen der molekularen Mengen Ester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung gewonnen. Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie beim Malonyldihydrazid.

Analysen:

I. 0,1518 g Substanz ergaben 0,1828 g CO_2 und 0,0973 g H_2O.

Entspricht 32,84 % C und 7,12 % H.

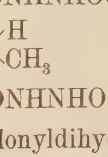
II. 0,1189 g Substanz gaben 39,3 ccm N bei 16° und 741 mm.

Entspricht 38,07 % N.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$:

C = 32,87 % H = 6,85 % N = 38,36 %.

Monomethylmalonyldiacetyldihydrazid.



2 g Monomethylmalonyldihydrazid werden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Nach kurzer Zeit tritt

starke Erhitzung ein, die Masse erstarrt zu einem festen Krystallbrei. Es wird abgesaugt, das anhaftende Essigsäureanhydrid durch Aufkochen mit absolutem Alkohol in Essigäther übergeführt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dabei fällt das Acetylprodukt in feiner Verteilung als weißes Pulver aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°, die Löslichkeit ist dieselbe wie bei dem oben beschriebenen Acetylderivat des Malonyldihydrazids.

Analysen:

I. 0,1736 g Substanz gaben 0,2665 g CO_2 und 0,0997 g H_2O.

Entspricht 41,87 % C und 6,38 % H.

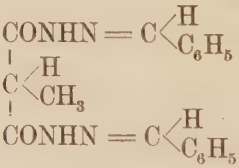
II. 0,1050 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 16,5° und 737 mm.

Entspricht 24,43 % N.

Berechnet für $C_8H_{14}O_4N_4$:

C = 41,74 % H = 6,10 % N = 24,35 %.

Monomethylmalonyldibenzaldihydrazid.



3 g Monomethylmalonyldihydrazid werden mit wenig Benzaldehyd übergossen. Nach ganz kurzem Erwärmen geht das Hydrazid in Lösung, dann verfestigt sich die ganze Masse unter starker Wärmeentwicklung zum Reaktionsprodukt, einem weißen krümeligen Körper. Dieser wird gereinigt durch Lösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser. Der Körper schmilzt bei 249°; er ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Wasser, Äther, Aceton, Ligroin und Benzol.

Analysen:

I. 0,3000 g Substanz gaben 0,7385 g CO_2 und 0,1540 g HO_2.

Entspricht 67,12 % C und 5,70 % H.

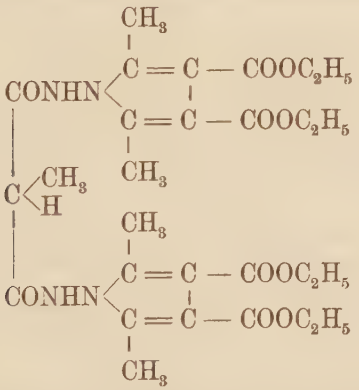
II. 0,3000 g Substanz gaben 45,0 ccm N bei 17° und 757 mm.

Entspricht 17,30 % N.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_4$:

C = 67,10 % H = 5,60 % N = 17,38 %.

Monomethylmalonyl- bis [l. amido 2. 5 dimethyl 3. 4. pyrroldicarbonsäurediäthylester].



Die Herstellung geschieht durchaus analog der oben (S. 30) beschriebenen Herstellung des entsprechenden Malonylkörpers. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei diesem. Der Körper hat den Schmelzpunkt 139—140°.

Analyse:

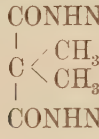
0,3000 g Substanz gaben 24,9 ccm. N bei 17° und 757 mm.

Entspricht 9,60 %.

Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{10}N_4$.

N = 9,50 %.

Dimethylmalonyldihydrazid.



9,6 g Dimethylmalonsäureester und 18 g Hydrazinhydratlösung zusammengegeben blieben trotz mehrwöchentlichen Stehens unter häufigem Schütteln ohne jede gegenseitige Einwirkung; auch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad veranlaßte keine Reaktion.

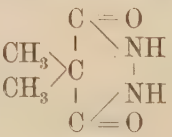
Die Flüssigkeiten wurden daher mit wenig absolutem Alkohol versetzt und 10 Stunden lang gekocht; nach mehrtägigem Stehen hatte sich noch nichts abgeschieden. Es wurde auf dem Wasserbad eingedampft, wobei ein dickes Öl zurückblieb, das sich beim Rühren zu einem honigartigen Brei verdichtete. Verfestigungsversuche mit Äther waren erfolglos; auch längeres Stehen im Vakuumexsikkator hatte keinen Erfolg. Die Masse wurde daher wieder in wenig heißem Alkohol aufgenommen, aus dem das Dihydrazid in geringer Menge auskrystallisierte; es sind feine weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 185°, die leicht löslich sind in Wasser, schwerer in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Aceton, Chloroform, Äther, Ligroin und Benzol.

Analyse:

0,0979 g Substanz gaben 30,1 ccm N bei 17° und 738 mm.
Entspricht 35,14 % N.

Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_4$:
N = 35,00 %.

4 Dimethyl 3. 5 pyrazolidon.



Bei langsamem Verdunsten der Mutterlauge des eben erwähnten Dimethylmalonyldihydrazids wurden nach einigen Monaten schön ausgebildete, erbsengroße rhombische Krystalle erhalten; sie wurden zerrieben und hatten gereinigt den Schmelzpunkt 251—252°. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.

Analysen:

I. 0,2328 g Substanz gaben 0,3995 g CO_2 und 0,1327 g H_2O.

Entspricht 46,80 % C und 6,33 % H.

II. 0,1830 g Substanz gaben 34,2 ccm N bei 19° und 767 mm.

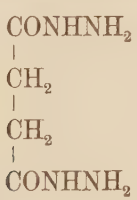
Entspricht 21,83 % N.

Berechnet für $C_5H_8O_2N_2$:

C = 46,87 % H = 6,25 % N = 21,87 %.

Krystallographische Bestimmung der Krystalle s. S. 53.

Succinyldihydrazid.[1])



Die Darstellung geschieht wie die des Malonyldihydrazids durch Zusammengeben der berechneten Mengen und etwa zweitägiges Stehenlassen, oder durch Kochen der alkoholischen Lösung des Bernsteinsäureesters mit Hydrazinhydrat. Letztere Darstellungsweise ergab auch hier die beste Ausbeute. Der Schmelzpunkt des Succinyldihydrazids ist 166°.

[1]) vgl. Journal für prakt. Chemie 51 S. 190.

Analysen:

I. 0,2079 g Substanz gaben 0,2522 g CO_2 und 0,1337 g H_2O.

Entspricht 33,08 % C und 7,14 % H.

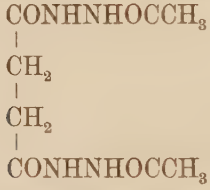
II. 0,1003 g Substanz gaben 33,6 ccm N bei 16° und 738,5 mm.

Entspricht 38,45 % N.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$:

C = 32,87 % H = 6,85 % N = 38,36 %.

Succinyldiacetyldihydrazid.



2 g Succinyldihydrazid werden fein gepulvert und dann mit 4 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Nach kurzer Zeit tritt starke Erwärmung ein und das Essigsäureanhydrid wird aufgesogen. Die entstandene weiße Krystallmasse wird abgesaugt, kurz mit absolutem Alkohol gekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 233°.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Äther, Aceton, Chloroform, Ligroin und Benzol.

Analysen:

I. 0,1241 g Substanz ergaben 0,1887 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.

Entspricht 41,47 % C und 6,12 % H.

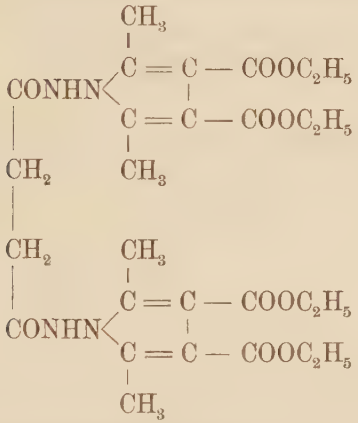
II. 0,0945 g Substanz gaben 20,3 ccm N bei 17° und 737 mm.

Entspricht 24,52 % N.

Berechnet für $C_8H_{14}O_4N_4$:

C = 41,74 % H = 6,10 % N = 24,35 %.

Succinyl-bis [l. amido 2. 5 dimethyl 3. 4. pyrroldicarbonsäurediäthylester].



2 g Succinyldihydrazid gelöst in 6 ccm Wasser mit 7,1 g Diacetbernsteinsäurester, gelöst in 60 ccm Eisessig werden 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, mit 80 ccm Wasser versetzt und weitere 2 Stunden erhitzt. Die heiße Flüssigkeit wird darauf mit Wasser versetzt, bis Trübung eintritt. Das Kondensationsprodukt fällt als schwach gelblich gefärbtes Öl aus, das nach einiger Zeit fest wird. Zum Teil kommt das Reaktionsprodukt auch in feinen weißen Nadeln heraus. Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ergibt schöne Krystalle vom Schmelzpunkte 173°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Wasser, Äther und Ligroin. Er gibt die Pyrrolreaktion am Fichtenspahn.

Analysen:

I. 0,1220 g Substanz gaben 0,2534 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.

Entspricht 56,64 % C und 6,57 % H.

II. 0,1766 g Substanz gaben 0,3668 g CO_2 und 0,1071 g H_2O.

Entspricht 56,83 % C und 6,73 % H.

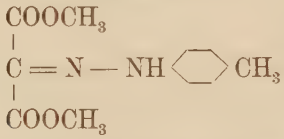
III. 0,1340 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 18,5° und 739 mm.

Entspricht 9,51 % N.

Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{10}N_4$:

C = 56,94 % H = 6,44 % N = 9,50 %.

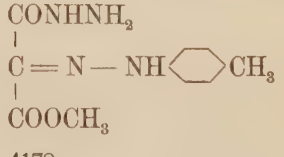
p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-dimethylester.[1])



10 g p-Toluidin werden fein zerrieben mit 30 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Es bildet sich salzsaures p-Toluidin, das mit 8 g Natriumnitrit diazotiert wird. Dabei geht das Salz in Lösung. Diese Lösung wird zu 15 g Malonsäuredimethylester in 100 ccm Alkohol unter Kühlung langsam zugesetzt und darauf mit Natriumacetat bis zum Eintritt einer Trübung versetzt. Im Lauf einiger Stunden scheidet sich eine Menge gelber Krystallnadeln ab, die abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Schmelzpunkt 90°. Ausbeute 15 g.

Mit Malonsäurediäthylester wurde bei sonst gleichen Bedingungen in der Hauptsache Öl erhalten und nur in geringer Menge das krystallisierte Reaktionsprodukt, das den Schmelzpunkt 83° hatte. Versuche, das Öl fest zu bekommen, waren vergebens.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäurehydrazidester



[1]) vgl. Ber. 37 S. 4178.

5 g des Esters werden in 30 ccm Alkohol gelöst, dann in der Kälte mit 4 g Hydrazinhydrat versetzt. Die Lösung färbt sich rasch dunkel bis braunrot. Dann beginnt nach einiger Zeit Krystallabscheidung die in kurzem die ganze Menge zu einem Krystallbrei erstarren läßt. Es sind feine, sich zu einem Filz verdichtende gelbe Nädelchen, die aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystalliert werden. Ausbeute 3,5 g. Schmelzpunkt des reinen, getrockneten Produkts 160°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser, Äther und Ligroin.

Behandlung der Mutterlauge s. unten S. 45.

Analysen:

I. 0,3117 g Substanz ergaben 0,5997 g CO_2 und 0,1638 g H_2O.

Entspricht 52,5 % C und 5,85 % H.

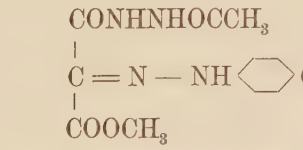
II. 0,1350 g Substanz ergaben 26,8 ccm N bei 18° und 739 mm.

Entspricht 22,65 % N.

Berechnet für obige Formel = $C_{11}H_{14}O_3N_4$:

C = 52,8 % H = 5,6 % N = 22,4 %.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuremonoacetylhydrazidester.



Übergießt man den vorerwähnten Hydrazidester mit Essigsäureanhydrid, so tritt bald starke Erhitzung und Aufsaugen des Anhydrids ein. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sofort fällt der Körper in schönen, kräftigen, gelben

Nadeln aus. Der Körper hat den Schmelzpunkt 186°, ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, Äther und Ligroin.

Analysen:

I. 0,2243 g Substanz ergaben 0,4380 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.

Entspricht 53,3 % C und 5,62 % H.

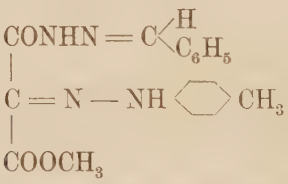
II. 0,1482 g Substanz ergaben 24,9 ccm N bei 18,5° und 744 mm.

Entspricht 19,06 % N.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_4O_4$:

$C = 53{,}42\ \%$ $H = 5{,}47\ \%$ $N = 19{,}2\ \%$.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäurebenzalhydrazidester.



3 g des Hydrazidesters werden in 30 ccm Alkohol gelöst, 1,5 g Benzaldehyd zugegeben und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wird mit Wasser versetzt, bis Trübung eintritt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Kondensationsprodukt in gelben Nadeln ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 163°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, Äther und Ligroin.

Analysen:

I. 0,1609 g Substanz ergaben 0,3755 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

Entspricht 63,64 % C und 5,59 % H.

II. 0,2592 g Substanz ergaben 38,4 ccm N bei 19° und 735 mm.

Entspricht 16,75 % N.

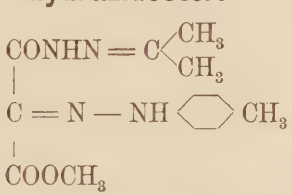
III. 0,1980 g Substanz ergaben 29,4 ccm N bei 21° und 734 mm.

Entspricht 16,65 % N.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_4$:

C = 63,90 % H = 5,33 % N = 16,57 %.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäureacetal-hydrazidester.



3 g des Hydrazidesters werden in 30 ccm Alkohol gelöst und 1 g Aceton zugegeben. Nach 20 Minuten Kochen wird mit Wasser versetzt, bis Trübung eintritt; sofort beginnt Krystallabscheidung: schöne gelbe Nadeln. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz gereinigt; sie hat den Schmelzpunkt 165°, ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, Äther und Ligroin.

Analysen:

I. 0,2361 g Substanz ergaben 0,4975 g CO_2 und 0,1359 g H_2O.

Entspricht 57,5 % C und 6,30 % H.

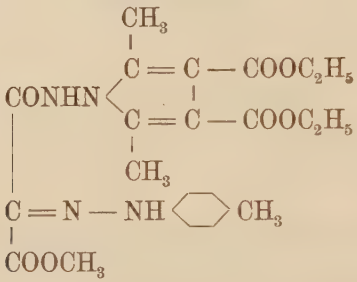
II. 0,1413 g Substanz ergaben 24,1 ccm N bei 17° und 737 mm.

Entspricht 19,47 % N.

Berechnet für obige Formel = $C_{14}H_{18}O_3N_4$:

C = 57,93 % H = 6,21 % N = 19,31 %.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure [1 amido 2. 5 dimethyl 3. 4. pyrroldicarbonsäureäthylester] methylester.



2 g des Hydrazidesters und 2,1 g Diacetbernsteinsäureester gelöst in je 20 ccm Eisessig werden zusammengegeben und 4 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird Wasser hinzugegeben bis Trübung eintritt, worauf sich beim Erkalten das Reaktionsprodukt in öligen Tropfen, die bald fest werden, und dann auch in feinen Krystallen ausscheidet. Nach 2tägigem Stehen wird abfiltriert, nachdem sich alles klar abgesetzt hat, und der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei er in schönen Krystallnadeln herauskommt.

Er hat den Schmelzpunkt 161—162°, ist sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin.

Analysen:

I. 0,3000 g Substanz ergaben 0,6430 g CO_2 und 0,1655 g H_2O.

Entspricht 58,44 % C und 6,13 % H.

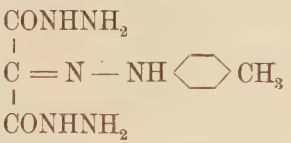
II. 0,2400 g Substanz ergaben 25,0 ccm N bei 15° und 749 mm.

Entspricht 12,02 % N.

Berechnet für $C_{23}H_{28}O_7N_4$:

C = 58,47 % H = 5,93 % N = 11.87 %.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuredihydrazid.



Die dunkelbraun gefärbte Mutterlauge des Hydrazidmethylesters (s. oben S. 41) wurde auf dem Wasserbade 5 Stunden lang gekocht, Beim Erkalten schieden sich wenige gelbe Krystallnadeln ab. Die Mutterlauge wurde daraufhin stark eingeengt, worauf sich beim Erkalten zahlreiche gelbbraune Krystalle abschieden, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Das reine Produkt ist gelb, krystallisiert in Nadeln und hat den Schmelzpunkt 196°

Dasselbe Produkt wird mit guter Ausbeute hergestellt durch Zusammengeben der berechneten Mengen (10 g p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäureester und 8 g Hydrazinhydratlösung) und 4stündiges Kochen am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheiden sich schöne, strohgelbe breite Nadeln ab, die abgesaugt einen bronzefarbigen Filz bilden. Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

Der Körper ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und Chloroform, wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. In Alkalien gelöst wird er durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Analysen:

I. 0,1526 g Substanz ergaben 0,2672 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.

Entspricht 47,76 % C und 5,90 % H.

II. 0,1194 g Substanz gaben 0,2107 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.

Entspricht 48,12 % C und 5,88 % H.

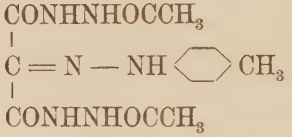
III. 0,1098 g Substanz gaben 32,8 ccm N bei 18° und 728 mm.

Entspricht 33,56 % N.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_6$:

C = 48,00 % H = 5,60 % N = 33,60 %.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäurediacetyldihydrazid.



Beim Übergießen des Dihydrazids mit Essigsäureanhydrid tritt starke Erwärmung ein. Das Hydrazid löst sich und erstarrt sofort wieder zu einem gelben Krystallbrei, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert ein gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 247° gibt, das leicht löslich ist in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Wasser, Benzol, Ligroin, Äther und Chloroform.

Analyse:

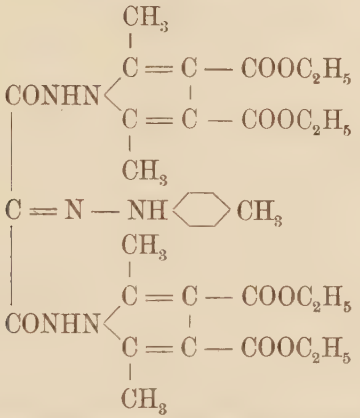
0,1276 g Substanz gaben 28,4 ccm N bei 17° und 734 mm.

Entspricht 25,39 %.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4N_6$:

N = 25,15 %.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure- bis [l amido 2. 5 dimethyl 3. 4 pyrroldicarbonsäure-diäthylester].



1,5 g p-methylphenylhydrazon-Mesoxalsäuredihydrazid werden in 50 ccm Eisessig gelöst; dazu werden 3,1 g Diacetbernsteinsäureester gegeben und das Ganze 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird mit Wasser versetzt bis zur eintretenden Trübung. Das Kondensationsprodukt fällt in gelben feinen Krystallnadeln aus, die abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Der Körper hat den Schmelzpunkt 241°; er ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, wenig in Äther, Wasser und Ligroin.

Analysen:

I. 0,2159 g Substanz gaben 0,4630 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.

Entspricht 58,52 % C und 6,35 % H.

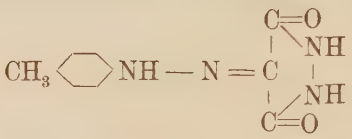
II. 0,2447 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 17° und 735 mm.

Entspricht 12,33 % N.

Berechnet für $C_{34}H_{42}O_{10}N_6$:

C = 58,50 % H = 6,05 % N = 12,11 %.

4. p-Methylphenylhydrazon 3. 5 pyrazolidon.



In die nach S. 45 behandelte Mutterlauge der Kondensation von p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuremethylester mit Hydrazinhydrat wurde Kohlensäure eingeleitet. Die bräunlichrote Flüssigkeit färbte sich heller und es fiel eine geringe Menge eines gelben Körpers aus, der schwer löslich war, und einen sehr hohen Schmelzpunkt hatte.

Dasselbe Produkt wird in guter Ausbeute gewonnen, wenn man die alkoholische Lösung des Esters mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat 12 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge von Dihydrazid und bei Einleiten von Kohlensäure in die Mutterlauge desselben das Pyrazolidon reichlich ab. Es ist schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Wasser und wurde zum Teil durch Umkrystallisieren aus Alkohol, zum Teil durch Auslaugen mit Wasser und Alkohol gereinigt.

Das reine Produkt schmilzt bei 267° und ist mit Ausnahme von Eisessig und Alkohol in allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

Analysen:

I. 0,1557 g Substanz gaben 0,3148 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

Entspricht 55,14 % C und 5,45 % H.

II. 0,2140 g Substanz gaben 0,4305 g CO_2 und 0,0949 g H_2O.

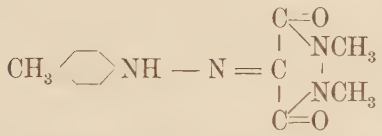
Entspricht 54,86 % C und 4,92 % H.

III. 0,1455 g Substanz gaben 32,8 ccm N bei 15° und 738 mm.

Entspricht 25,94 % N.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_4$:
C = 55,05 H = 4,6 N = 25,7.

I. 2. Dimethyl 4 p-methyl phenylhydrazon 3. 5 pyrazolidon.



1 g des Pyrazolidons wird in überschüssigem Alkali gelöst und tropfenweise unter Schütteln und Eiskühlung Dimethylsulfat zugegeben (etwas mehr als die berechnete Menge von 0,58 g). Die Flüssigkeit ist stets alkalisch zu halten. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und das Methylierungsprodukt fällt ölig, braun aus, verfestigt sich aber bald. Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ergibt rote Nädelchen vom Schmelzpunkte 170°.

Analyse:

0,1064 g Substanz gaben 21,4 ccm bei 15° und 729 mm. Entspricht 22,87 % N.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2N_4$:
N = 22,76 %.

Anilinazoacetessigester mit Malonyl- und Succinyldihydrazid und mit Hydrazinhydrat.

2 g Malonyldihydrazid wurden mit 30 ccm Wasser gelöst und 7,1 g Anilinazoacetessigester — gelöst in 50 ccm Eisessig in der Siedehitze dazugegeben. Nach einstündigem Kochen, wobei die Lösung, die anfänglich hellgelb war, sich rasch dunkel färbte, wurde mit Wasser versetzt, bis Trübung eintrat. Nach kurzer Zeit schieden sich rote Krystalle ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert

wurden und dabei schimmernde, orangerote Blättchen vom Schmelzpunkte 199° gaben.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1590 g Substanz lieferten 0,3486 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.

Entspricht 59,79 % C und 5,22 % H.

II. 0,1083 g Substanz gaben 0,2362 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.

Entspricht 59,48 % C und 5,31 % H.

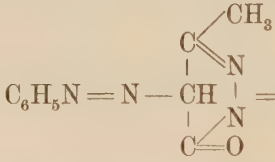
III. 0,1695 g Substanz gaben 42,5 ccm N bei 19° und 734 mm.

Entspricht 28,31 % N.

IV. 0,1337 g Substanz gaben 32,6 ccm N bei 18° und 734 mm.

Entspricht 27,6 % N.

Auf das erwartete Bispyrazolon (s. S. 25) stimmten diese Resultate nicht, wohl aber auf die Formel:



$$C_6H_5N=N-C_3H(CH_3)N_2O = C_{10}H_{10}N_4O.$$

Danach wäre

C = 59,41 % H = 4,96 % N = 27,72 %.

Zum Beweise für die angegebene Formel wurde Anilinazoacetessigester mit Hydrazinhydrat kondensiert:

4,5 g des Esters wurde in 40 ccm Eisessig gelöst, 1 g Hydrazinhydrat zugegeben und dann 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Beim Versetzen mit Wasser fielen rote Blättchen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert dieselbe Farbe und Form hatten wie die aus Malonyldihydrazid und Anilinazoacetessigester hergestellten. Die Schmelzpunkte stimmten genau überein, auch waren die Reaktionen dieselben.

Die Analysen ergaben:

I. 0,2360 g Substanz gaben 0,5119 g CO_2 und 0,1086 g H_2O.

Entspricht 59,16 % C und 5,13 % H.

II. 0,1288 g Substanz gaben 32,3 ccm N bei 21° und 733 mm.

Entspricht 28,05 % N.

Der Körper ist sehr wenig löslich in Wasser, Äther und Ligroin, mehr in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, Chloroform und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit rein gelber Farbe; auf Zusatz eines Tropfens Kaliumbichromatlösung geht die Farbe zuerst in braunschwarz, dann in dunkelrot über. In verdünntem Alkali ist das Pyrazolon löslich; auf Zusatz von mehr Alkali fällt das entsprechende Salz aus. Mit $FeCl_3$, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$ fallen die Eisen-, Quecksilber-, Zinn- und Bleisalze aus der alkalischen Lösung gelb aus, mit $(CH_3COO)_2Cu$ grünlichbraunes Kupfersalz.

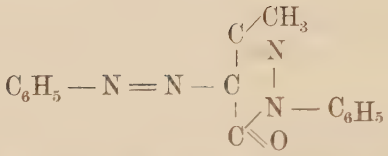
Anstatt mit Malonyldihydrazid wurde der Versuch, zu dem Bispyrazolon zu gelangen auch mit Succinyldihydrazid ausgeführt, indes wieder mit demselben Resultat. Auch wurde statt in essigsaurer in alkoholischer Lösung gearbeitet; bei kurzem Kochen wurde indes wieder unveränderter Anilinazoacetessigester, bei längerem Erhitzen wieder das bei 199° schmelzende Pyrazolon erhalten.

Analyse:

0,1581 g Substanz gaben 0,3425 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.

Entspricht 59,08 % C und 5,36 % H.

Nach 15 stündigem Kochen von Malonyldihydrazid mit Anilinazoacetessigester in essigsaurer Lösung schieden sich beim Erkalten neben den besprochenen Blättchen noch sehr feine orangerote Nädelchen ab, die durch fraktionierte Krystallisation (sie lösen sich in Alkohol leichter als die Blättchen) isoliert und gereinigt wurden. Sie hatten den Schmelzpunkt 154 – 155°. Da in ihnen das Pyrazolon



vermutet wurde, die erhaltene Substanzmenge jedoch zu einer Analyse nicht ausreichte, so wurde eine Schmelzpunktprobe mit diesem auf andere Weise hergestellten Pyrazolon gemacht; nach innigem Mischen der zwei Substanzen in der Reibschale zeigte die Mischung keinerlei Schmelzpunkterniedrigung, sondern wieder den Schmelzpunkt 154—155°, wodurch die Identität der beiden Körper festgestellt war.

Nachtrag.

Krystallographische Bestimmungen.[1])

1) Malonyldihydrazid.

Die Krystalle des Malonyldihydrazids sind monoklinholoedrisch und weisen die in nachstehender Figur dargestellten einfachen Formen auf, welche passend als (100) (011) (010) (110) aufgefaßt werden und in der Figur in gleicher Reihenfolge durch a, e, b, f bezeichnet sind.

Die Winkel, welche diese Flächenkombinationen einschließen, sind folgende:

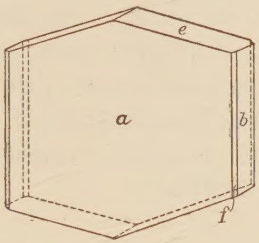
Fläche	a : e	= 100 : 011	117° 3′
	b : e	= 010 : 011	55° 42′
	b : f	= 010 : 110	47° 29′.

[1]) Herrn Dr. Sommerfeldt spreche ich hierbei für seine gütige Unterstützung den besten Dank aus.

Hieraus ergibt sich das Axenverhältnis:

$a : b : c = 1{,}09824 : 1 : 0{,}81703$; $\beta = 123^{\circ}\,24'$.

Die optischen Eigenschaften entsprechen der monoklinen Symmetrie, indem die stets nach 100 taflig ausgebildeten Krystalle parallel und senkrecht zur Schnittkante



von 110 mit 100 das Licht bei Beobachtungen durch letztere Fläche zwischen gekreuzten Nikols auslöschen.

Die Ebene der optischen Axen liegt im Klinopinakoid und zwar tritt eine derselben annähernd senkrecht zum Orthopinakoid aus, während wegen des großen Axenwinkels die andere nicht gleichzeitig gesehen werden konnte.

2) 4 Dimethyl 3. 5 Pyrazolidon.

Die Krystalle sind rhombisch holoedrisch und weisen die Kombination zweier Pinakoide mit einer Doppelpyramide auf. Werden diesen Formen die Symbole (100) (001) (111) verliehen, so lassen sich die krystallographischen Axenlängen aus den Winkelmessungen

$$100 : 111 = 124^{\circ}\ 7'$$
$$001 : 111 = 123^{\circ}\,53'$$

berechnen, und es folgt $a : b : c = 1{,}09131 : 1 : 1{,}09770$.

Die Spaltbarkeit ist äußerst vollkommen nach 001 und entsprechend der rhombischen Symmetrie halbieren die Auslöschungsvorrichtungen auf diesen Spaltblättchen die

Winkel der Rhomben, welche von den Pyramidenflächen abgegrenzt werden.

Beim Spalten tritt häufig die auffallende Erscheinung ein, daß einzelne Partieen des sich ablösenden Stückes eine vom Hauptteil verschiedene Orientierung annehmen, was zwischen gekreuzten Nikols durch die anomale Auslöschung sogleich hervortritt; es ist diese Eigenschaft wohl auf das Vorhandensein von Gleitflächen zurückzuführen.

Im konvergenten polarisierten Licht ist der senkrechte Austritt der optischen Mittellinie nebst beiden einen ziemlich großen Winkel bildenden optischen Axen an den Spaltungsblättchen sichtbar.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.